

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 3 日 (03.10.2002)

PCT

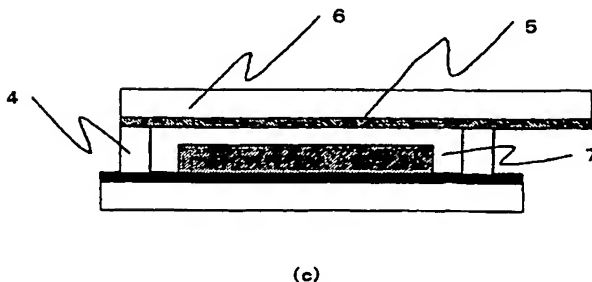
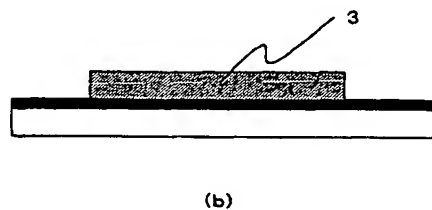
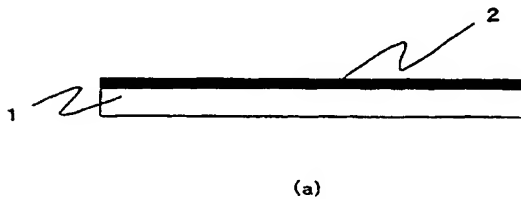
(10) 国際公開番号
WO 02/078115 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 14/00, H01L 31/04 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP CORPORATION) [JP/JP]; 〒545-8522 大阪府 大阪市 阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP). 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒600-8873 京都府 京都市 下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02727
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-88647 2001 年 3 月 26 日 (26.03.2001) JP
特願2001-88648 2001 年 3 月 26 日 (26.03.2001) JP
特願2001-88649 2001 年 3 月 26 日 (26.03.2001) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古宮 良一 (KOMIYA, Ryoichi) [JP/JP]; 〒633-2221 奈良県 宇陀郡菟田野町松井 1 5 0-2 Nara (JP). 韓 礼元 (HAN, Liyuan) [CN/JP]; 〒635-0833 奈良県 北葛城郡広陵町馬見南 1-1 0-3 8 Nara (JP). 山中 良亮 (YAMANAKA, Ryohsuke) [JP/JP]; 〒637-0014 奈良県 五條市住川町 9 1-3 0 0 Nara (JP). 石古 恵理

[続葉有]

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 色素増感型太陽電池



(57) Abstract: A dye-sensitized solar cell comprises a transparent substrate on which a transparent conductive film is formed, a conductive substrate so disposed as to be opposed to the transparent conductive film, a porous semiconductor layer adsorbing a dye and disposed between the transparent conductive film and the conductive substrate, and an electrolyte also disposed between the transparent conductive film. The solar cell is characterized in that a gel electrolyte or a polymer solid electrolyte is used as the electrolyte which has a net structure containing a redox material and composed by crosslinking a compound A having at least one isocyanate group and any one of compounds B to D: B is a compound having at least one amino group, C is a compound having at least one carboxyl group and/or hydroxyl group, and D is a compound reactive with at least one isocyanate group. By adopting such a constitution, there is an advantage that the composition of the electrolyte of a dye-sensitized solar cell is readily controlled, and the manufacturing process is simplified.

[続葉有]

WO 02/078115 A1



子 (ISHIKO,Eriko) [JP/JP]; 〒615-8018 京都府 京都市西京区桂徳大寺町 90-2 グレイパレスロック 1206号 Kyoto (JP). 河野 通之 (KONO,Michiyuki) [JP/JP]; 〒572-0082 大阪府 寝屋川市 香里本通町 14-1 Osaka (JP).

(74) 代理人: 蔦田 璋子, 外(TSUTADA,Akiko et al.); 〒541-0051 大阪府 大阪市 中央区備後町1丁目7番10号 ニッセイ備後町ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、表面に透明導電膜を形成した透明基板と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板、前記透明導電膜と導電性基板との間に色素を吸着した多孔性半導体層と電解質を有する色素増感型太陽電池に関するもので、その電解質として、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物B、少なくとも一種類のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物C、少なくとも一種類のイソシアネート基と反応性のある化合物D、のB-Dの何れかとを架橋してなる網目構造体に酸化還元体等を含有したゲル電解質又は高分子固体電解質を用いることを特徴とする。上記構成を採用することにより、色素増感型太陽電池の電解質組成の制御が容易となり、又、製造の際の作業工程が簡略化されるとの利点を有するものである。

明 細 書

色素増感型太陽電池

技術分野

本発明は色素増感型太陽電池に関するものであり、詳しくは特定の構造を有する化合物を架橋させてなる網目構造体に酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有させたゲル電解質を使用する色素増感型太陽電池、又は特定の構造を有する化合物を架橋させてなる網目構造体に酸化還元体を保持させた高分子固体電解質を使用する色素増感型太陽電池に関する。

背景技術

色素増感型太陽電池は、有機系太陽電池の中で高変換効率を示すため、広く注目されている。この色素増感型太陽電池で用いられている光電変換材料からなる半導体層としては、半導体表面に可視光領域に吸収を持つ分光増感色素を吸着させたものが用いられている。

例えば、特許公報第2664194号には、遷移金属錯体からなる分光増感色素を半導体層の表面に吸着させた金属酸化物半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

また、特公平8-15097号公報には、金属イオンをドーブした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有する色素増感型太陽電池が記載されている。さらに、特開平7-249790号公報には、半導体層の表面に分光増感剤のエタノール溶液を加熱還流させることにより得られる光電変換材料用半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

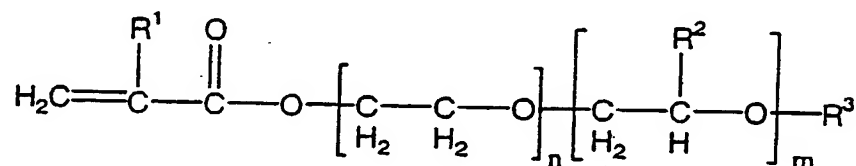
一般的な電解液を使用した色素増感型太陽電池の作製工程について、図1に基づき説明する。

図 1 は、従来の色素増感型太陽電池の構造を示す模式断面図である。

まず、透明支持体 1 1 の表面に透明導電体膜 1 2 を形成し、その上に酸化チタンなどの多孔性半導体層 1 3 を形成して、この多孔性半導体層 1 3 に色素を吸着させる。次に、対極 1 5 に白金膜 1 6 などの触媒をコーティングし、多孔性半導体層 1 3 と白金膜 1 6 とが相対向するように透明支持体 1 1 と対極 1 5 とを重ね合わせる。さらに、透明支持体 1 1 と対極 1 5 の側面をエポキシ樹脂 1 7 などて封止し、その間に酸化還元体を含む電解液を注入して電解液層 1 4 とすることにより、色素増感型太陽電池が作製される。

電解液層 1 4 からの液漏れを防止するため、特開平 8 - 2 3 6 1 6 5 号公報、特開平 9 - 2 7 3 5 2 号公報には、電解液層を固体化した色素増感型太陽電池が記載されている。電解液層の固体化方法としては、次の方法が知られている。

まず、次の一般式；



(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 R^3 は水素原子あるいは炭素数 1 以上の低級アルキル基である。 n は 1 以上の整数であり、 m は 0 以上の整数であって、 m/n は 0 ~ 5 の範囲である。)

で表されるモノマーを、エチレングリコールに溶解して得られたモノマー溶液に、酸化還元体であるヨウ素化合物（ヨウ化リチウムなど）を溶解させ、多孔性半導体層に含浸させた後、紫外線もしくは熱により重合させて高分子化合物を製造する。その後、別の酸化還元体であるヨウ素を昇華させることによりドーピングを行うことで固体化された電解液層が形成されている。

また、特開平 7 - 3 2 0 7 8 2 号公報（三洋電機）には、リチウムイオン伝導体としてウレタンを用いたゲル電解質の例が記載されている。この場合、モノマーとしては 3 種類以上を用いており、ゲル電解質は、高分子化合物を電解質溶液

に含浸することにより製造している。

さらに、特開平2000-15006号公報においては、溶媒を全く含まないアルキレンオキシドを骨格とする高分子固体電解質を用いた光電変換素子が開示されている。

ところが、上記特開平9-27352号公報では、ポリエーテル系モノマーの架橋体を用いた光電変換素子が挙げられているが、この場合、モノマー架橋をラジカル重合で行うため、色素増感型太陽電池に用いるヨウ素が架橋前のモノマーに存在すると重合を阻害するという問題があった。また、重合させたあとにヨウ素を注入しているため、ゲル電解質中のヨウ素濃度の定量化が困難であった。

また、特開平7-320782号公報は、固体電解質二次電池に関するものであり、電極内部の電解質を作製する方法などは記載されていない。また色素増感型太陽電池の多孔性半導体層はナノオーダーの粒子により形成されているため、ゲル電解質を細孔内部に浸透させるのは、マイクロオーダーの電極材料を用いているリチウム二次電池の場合よりも困難である。そのため、特開平7-320782号公報に開示された技術を色素増感型太陽電池へ適用するのは困難である。

さらに、特開平2000-15006号公報のものは、分子量の比較的高いポリアルキレンオキシドを使用しているために、たとえ溶媒で希釈したとしてもゲル電解質を細孔内部に浸透させるのには困難が伴い、また溶媒を除去しなければならないという煩雑さがある。

本発明は上記従来技術の問題点に課題に鑑みてなされたものであり、ヨウ素等が架橋前のモノマーに存在していても重合及び架橋反応が進むモノマーを使用することにより、電解質組成の制御が可能で、かつ製造の際の作業工程が簡易化される、高分子電解質を有する色素増感型太陽電池を提供するものである。

また、架橋反応前は比較的低粘度であることから前駆体を電極間に直接注入することができ、これによって作業工程の簡易化及び電解質組成の制御が可能となる、高分子固体電解質を含有する色素増感型太陽電池を提供するものである。

発明の開示

本発明に係る第1の色素増感型太陽電池は、透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、上記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、その電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質であるものである。

上記化合物A及び化合物Bは、そのうちの少なくとも一種類を、分子量500～50,000の高分子構造を有する化合物とすることができる。その高分子構造は、一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることが好ましい。

次に、第2の色素増感型太陽電池は、透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜に相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、上記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、その電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物Cとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質であり、上記化合物A及び化合物Cのうちの少なくとも一種類が、分子量500～100,000の高分子構造を有する化合物であって、高分子構造の一部又は全体がポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一

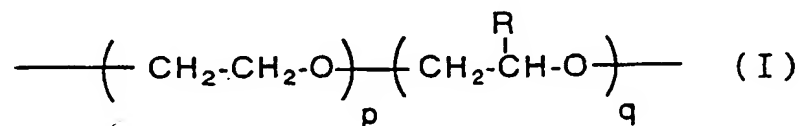
種類又は二種類以上であるものである。

上記第 1 及び第 2 の色素増感型太陽電池において、溶媒としては、カーボネート系、エーテル系、ラクトン系、ニトリル系、及びアルコール系からなる群から選択された一種類又は二種類以上を使用することができる。また、酸化還元体としては、ヨウ素とヨウ素化合物からなるものが使用可能である。

さらに、第 3 の色素増感型太陽電池は、透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、上記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、その電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物 A と、少なくとも一種類のイソシアネート基と反応性のある化合物 D とを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体を含有した高分子固体電解質であるものである。

上記化合物 D としては、活性水素基を有する化合物を用いることができる。その活性水素基は、カルボキシル基、アミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択された一種類又は二種類以上であることが好ましい。

また、上記化合物 A 及び化合物 D は、そのうちの少なくとも一種類として、分子量 500～20,000 の高分子構造を有する化合物を用いることができる。この高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、及びポリカプロラクトンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることが好ましい。このうちポリエーテルの構造としては、例えば、次の一般式 (I) で示されるものが挙げられる。



但し、R は炭素数 1～12 のアルキル基を示し、p および q は 0 以上の整数であって同時に 0 であることはないものとする。

酸化還元体としては、ヨウ素とヨウ素化合物からなるものが使用できる。

図面の簡単な説明

図 1 は、従来の色素増感型太陽電池の要部の層構成を示す模式断面図である。

図 2 は、本発明における高分子電解質を用いた色素増感型太陽電池の作製手順を追った模式断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の好ましい形態を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

1. 第 1 の色素増感型太陽電池

第 1 の色素増感型太陽電池は、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に色素が吸着された多孔性半導体層と電解質層を有する色素増感型太陽電池において、電解質層中の酸化還元体が、イソシアネート基を有する化合物とアミノ基を有する化合物とを架橋してなる網目構造体に保持されていることを特徴とする。

上記のイソシアネート基を有する化合物 A は、一分子中にひとつ以上のイソシアネート基を持っている化合物であればよい。具体的には、(A1)トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、(A2)ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、(A3)イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネートが挙げられ、(A1)～(A3)の 2 量体、3 量体などの多量体および変性体であってもよい。

また、(A4)低分子アルコールと芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネートのアダクト体、(A5)高分子構造を有する化合物と上記の具体例のイソシアネートをあらかじめ付加反応させた化合物で、イソシアネ

ート基を1つ以上有する分子量500～50,000のプレポリマーなども挙げられる。

ここで、高分子構造を有する化合物とは、イソシアネート基と反応性のある官能基、好ましくは活性水素基を一つ以上有する化合物である。

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、ポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

また、活性水素基の例としては、 $-SH$ 基、 $-NH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-CONH_2$ 基、 $-NHCONH-$ 基、 $-NHCOO-$ 基、 $Na^+[CH(COOC_2H_5)]$ 基、 $-CH_2NO_2$ 基、 $-OOH$ 基、 $-SiOH$ 基、 $-B(OH)_2$ 基、 $-PH_3$ 基などが挙げられ、そのなかでも $-NH_2$ 基が好ましい。

イソシアネート基を有する化合物Aとしては、上記した化合物より二種類以上

を組み合わせることもできる。

一方、化合物Bは、一分子中に一つ以上のアミノ基を有する化合物であればよく、例としては、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン類が挙げられる。またアミノ基と共に他の活性水素基を有する化合物の例として、グリシン、アラニンなどのアミノ酸、エタノールアミン、スクシニアミド酸などが挙げられる。

化合物Bとしては、一分子中に一つ以上のアミノ基を有する、分子量500～50,000の高分子構造を有する化合物も使用可能である。

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリカーボネート、又はポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

化合物Bとしては、これらの化合物より2種類以上を組み合わせることもできる。

化合物Aと化合物Bとの混合比は、化合物Aと化合物Bの組み合わせによって

異なり、また高分子の架橋性および色素増感型太陽電池に求められる性能などにより適宜決定することができる。

本発明においては、上記化合物Aと化合物Bとが架橋してなる網目構造体と、それに保持される電解液とから、ゲル電解質が構成される。

電解液は酸化還元体と溶媒とから成り、これらは一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであればよく、特に限定されないが、好ましい例としては以下のものが挙げられる。

酸化還元体としては、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、および LiBr 、 NaBr 、 CaBr_2 などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが特に好ましい。

酸化還元体の濃度は、通常0.1～1.5モル／リットルの範囲であり、中でも0.5～1.5モル／リットルの範囲が好ましい。

また、溶媒は非プロトン性の溶媒であることが好ましく、例としては、環状エステル類、環状炭酸エステル類、環状エーテル類、鎖状カルボン酸エステル類、鎖状炭酸エステル類、スルフォラン類が挙げられる。これらの溶媒は1種類を用いても、2種類以上用いてもよい。

太陽電池では、多孔性半導体中に、十分にゲル電解質が注入されていなければ変換効率が悪くなる。このため、電解液、化合物A、及び化合物Bの混合溶液を多孔性半導体中に含浸させ、その後に架橋させることが好ましい。このときの電解液、化合物A、化合物Bの混合溶液の混合の仕方は、それぞれの反応性の違いなどにより、その順序などを適宜選択できる。

架橋方法としては、主として熱架橋法が適用される。架橋条件は、化合物Aと化合物Bの種類および組み合わせ、または触媒の使用、不使用によって異なるので、それぞれの系に適した条件を適宜選択すればよいが、架橋温度は通常は0℃から90℃の範囲が好ましい。

架橋の際には、触媒を用いてもよい。使用可能な触媒としては、一般的にポリウレタンフォームを製造する際に用いられるような、有機金属触媒やアミン触媒が挙げられる。具体的には、有機金属触媒の例として、スタナスオクトエート、スタナスオレエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテートなど、アミン触媒の例として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、トリエチレンジアミンなどが挙げられる。

触媒の添加量は、化合物A、化合物Bおよび電解質溶液の総重量に対して、通常は0.001～5wt%の範囲である。

多孔性半導体層を構成する多孔性半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体が挙げられる。これらの多孔性半導体は、2種類以上を混合して用いることもできる。これらの中でも、変換効率、安定性、安全性の点から酸化チタンが特に好ましい。このような酸化チタンの例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々の酸化チタン、含酸化チタン複合体などが挙げられ、これらの1種類又は2種類以上が適宜使用可能である。

多孔性半導体は、粒子状、膜状など種々の形態のものを用いることができるが、基板上に形成された膜状の多孔性半導体が好ましい。

膜状の多孔性半導体を形成する場合の好ましい基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられ、中でも透明性の高い基板（透明基板）が特に好ましい。

膜状の多孔性半導体を基板上に形成する方法としては、公知の種々の方法を使用することができる。

具体的には、(a)基板上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥・焼成する方法、(b)基板上に所望の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD

法などにより半導体膜を成膜する方法、(c)原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法またはゾルゲル法などにより半導体膜を形成する方法、および、(d)電気化学的酸化還元反応により形成する方法などが挙げられる。

多孔性半導体膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点より、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度が望ましい。また変換効率を向上させるためには、膜状の多孔性半導体に、後述する色素をより多く吸着させることが必要である。このために、膜状の多孔性半導体は比表面積が大きなものが望ましく、具体的には $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度が好ましい。

上述の粒子状の半導体としては、市販されているもののうち適当な平均粒径、例えば $1 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 程度の平均粒径を有する単一または化合物半導体の粒子などが使用可能である。また、この半導体粒子を懸濁させるために使用される溶媒の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール系、イソプロピルアルコール／トルエンなどの混合溶媒、水などが挙げられる。

上述の多孔性半導体の乾燥および焼成は、使用する基板や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などを適宜調整して行う。一般的な例では、大気下または不活性ガス雰囲気下、 $50 \sim 800^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲内で、10秒から12時間程度行う。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回行ってよく、または温度を変化させて2回以上行うこともできる。

電極として使用することができる透明導電膜は、特に限定されるものではないが、例えばITO（インジウム－錫酸化物）、 SnO_2 などの透明導電膜が好ましい。これら電極は真空蒸着等の方法で形成可能であり、膜厚等は適宜選択することができる。

多孔性半導体層上に光増感剤として機能する色素（以下、単に「色素」と記す。）を吸着させる方法としては、例えば基板上に形成された多孔性半導体層を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。

ここで使用することができる色素は、種々の可視光領域および赤外光領域に吸収を持つものであって、半導体層に強固に吸着させるために、色素分子中にカルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。

インターロック基は、励起状態の色素と半導体の導電体との間の電子移動を容易にする電氣的結合を供給するものである。これらインターロック基を含有する色素としては、例えば、ルテニウムビスピリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントゲン系色素、ポリフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフトロシアニン系色素などが挙げられる。

色素を溶解するために用いる溶媒の例としては、エタノールなどのアルコール系、アセトンなどのケトン系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。

溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶媒の種類により適宜調整することができ、吸着機能を向上させるためには、ある程度高濃度である方が好ましい。例えば、 5×10^{-5} モル／リットル以上の濃度が好ましい。

色素を溶解した溶液中に半導体を浸漬する際の、溶液および雰囲気の温度および圧力は特に限定されるものではなく、例としては室温程度かつ大気圧下が挙げられ、浸漬時間は、使用する色素、溶媒の種類、溶液の濃度などにより適宜調整することが好ましい。なお、吸着を効果的に行うには加熱下にて浸漬を行えばよい。

2. 第2の色素増感型太陽電池

本発明の色素増感型太陽電池は、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に色素が吸着された多孔性半導体層と電解質層を有する色素増感型太陽電池において、電解質層中の酸化還元体が、イソシアネート基を有する化合物Aとカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物Cとを架橋してなる網目構造体に保持されていることを特徴とする。

上記のイソシアネート基を有する化合物Aは、一分子中に一つ以上のイソシアネート基を持つ化合物であればよく、使用可能なものの具体例としては、上記第1の発明について挙げたのと同じものが挙げられ、そのうち二種類以上を組み合わせ用いることもできる。

但し、(A5)イソシアネート基を一つ以上有するプレポリマーとしては、分子量500～100,000のものが使用できる。

一方、化合物Cは、一分子中に一つ以上のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物である。

カルボキシル基を有する化合物の具体例としては、ヘキサン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸などのカルボン酸が挙げられ、ヒドロキシル基を有する化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖などのアルコールが挙げられる。

化合物Cは、あるいは、カルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を一分子中に1つ以上有する、分子量500～100,000の高分子構造を有する化合物であってもよい。

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリ

フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、又はポリフォスファゼンから構成されることが好ましい。

その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、又はポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

化合物Cとしては、これらの化合物より2種類以上を組み合わせることもできる。

化合物Aと化合物Cとの混合比は、化合物Aと化合物Cの組み合わせによって異なり、また高分子の架橋性および色素増感型太陽電池に求められる性能などにより適宜決定することができる。

上記化合物Aと化合物Cとが架橋してなる網目構造体と、それに保持される電解液とからゲル電解質が構成される。このゲル電解質を使用する以外は、第2の色素増感型太陽電池は、上記第1の色素増感型太陽電池について記載したのと同じ原料・材料等を用いて同じ方法により製造することができる。すなわち、第1の色素増感型太陽電池についての電解液、酸化還元体、溶媒、ゲル電解質の含浸及び架橋方法、架橋の際の触媒、多孔性半導体、電極（透明導電膜）、光増感剤（色素）等に関する記載は、第2の色素増感型太陽電池についても妥当するものである。

3. 第3の色素増感型太陽電池

第3の色素増感型太陽電池は、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板の間に、色素が吸着された多孔性半導体層と電解質層を有する色素増感型太陽電池であって、酸化還元体が、イソシアネート基を有する化合物Aとイソシアネート基と反応性のある化合物Dを架橋してなる網目構造体に溶解して保持されたものである。

上記のイソシアネート基を有する化合物Aは、上記した第1及び第2の色素増感型太陽電池の場合と同様に、一分子中に一つ以上のイソシアネート基を持つ化合物であればよい。具体的には、(A1)トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、(A2)ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、(A3)イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネートが挙げられ、これら(A1)~(A3)の2量体、3量体などの多量体又は変性体であってもよい。

さらに、(A4)低分子アルコールと芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネートのアダクト体、(A5)高分子構造を有する化合物と上記の具体例にイソシアネートをあらかじめ付加反応させた化合物で、イソシアネート基を一つ以上有する分子量500~20,000のプレポリマーなどが挙げられる。

ここで、高分子構造を有する化合物とは、イソシアネート基と反応性のある官能基、好ましくは活性水素基を一つ以上有する化合物である。

その高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイ

ミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

これらの中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、又はポリカプロラクトン構造を有することが望ましい。

また、上記活性水素基の例としては、 $-OH$ 基、 $-SH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-NH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-CONH_2$ 基、 $-NHCONH-$ 基、 $-NHCOO-$ 基、 $Na^+[CH(COOC_2H_5)]$ 基、 $-CH_2NO_2$ 基、 $-OOH$ 基、 $-SiOH$ 基、 $-B(OH)_2$ 基、 $-PH_3$ 基などが挙げられ、そのなかでも $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-NH_2$ 基が好ましい。

イソシアネート基を有する化合物Aとしては、上記した化合物より二種類以上を組み合わせて用いることもできる。

一方、上記化合物Aのイソシアネート基と反応性を有する化合物Dとは、イソシアネート基と反応性のある基を一分子中に一つ以上もつ化合物であり、活性水素基を有する化合物であることが好ましい。

ここで、活性水素基を有する化合物とは、活性水素基を一分子中に一種類以上有する化合物である。活性水素基の例としては、 $-OH$ 基、 $-SH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-NH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-CONH_2$ 基、 $-NHCONH-$ 基、 $-NHCOO-$ 基、 $Na^+[CH(COOC_2H_5)]$ 基、 $-CH_2NO_2$ 基、 $-OOH$ 基、 $-SiOH$ 基、 $-B(OH)_2$ 基、 $-PH_3$ 基などが挙げられ、特に、カルボキシ基、ヒドロキシ基、又はアミノ基を有する化合物が好ましい。

より具体的には、カルボキシ基を有する化合物としては、ヘキサン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸などのカルボン酸；ヒドロキシ基を有する化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖などのアルコール；アミノ基を有する化合物としては、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミンなどがそれぞれ挙げられる。また一分

子中に異種の活性水素基を有する化合物として、グリシン、アラニンなどのアミノ酸、エタノールアミン、スクシンアミド酸などが挙げられる。

さらに、化合物Aと反応性のある化合物Dとしては、上記のようなイソシアネート基と反応性のある基を一分子中に一つ以上有し、かつ分子量500～20,000の高分子構造を有する化合物も用いられる。

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

その中でも特にポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、又はポリカプロラクトン構造を有することが望ましい。

イソシアネート基と反応性を有する化合物Dは、上記の化合物より、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

化合物Aと化合物Dとの混合比は、化合物Aと化合物Dとの組み合わせにより異なり、また高分子の架橋性および色素増感型太陽電池に求められる性能などにより、適宜決定することができる。

高分子固体電解質は、主として上記化合物Aと化合物Dから得られる高分子化合物と、それに溶解される酸化還元体とから構成される。

酸化還元体は、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができる物であれば特に限定されず、具体的には上記第 1 の発明について記載したものが使用できる。酸化還元体の使用量は、化合物 A 及び化合物 D の総重量に対して 0.5 ~ 30 wt % の範囲が好ましい。

太陽電池では、上記のように、多孔性半導体中に、十分に電解質が注入されていなければ変換効率が悪くなる。本発明においては、上記化合物 A、化合物 D、酸化還元体の混合溶液を多孔性半導体中に含浸させ、その後に架橋させることにより、多孔性半導体中に電解質を十分注入することが可能となる。この時、酸化還元体は、あらかじめ化合物 A 及び／又は化合物 D に溶解しておく。このいずれか一方または双方に酸化還元体が溶解してなる化合物 A 及び化合物 D の混合溶液の混合の仕方は、それぞれの反応性の違いなどにより、その順序などを適宜選択すればよい。

化合物 A 及び／又は化合物 D に酸化還元体を溶解させる方法としては、例えば化合物 A または化合物 D とヨウ素化合物とを共通溶媒を用いてこれらを溶解し、共通溶媒を除去した後ヨウ素を加えて溶解させる方法や、ヨウ素化合物を共通溶媒に溶解した後ヨウ素を加え、さらに化合物 A または化合物 D を加えて溶解した後共通溶媒を除去する方法や、化合物 A または化合物 D に直接ヨウ素化合物を溶解し、その後ヨウ素を溶解させる方法などを適宜選択できる。しかしながら、これらに限定されるものではない。

架橋方法は、上記第 1 の色素増感型太陽電池について記載したのと同じ方法が使用できる。その際の触媒の添加量は、化合物 A、化合物 D および酸化還元体の総重量に対して、通常、0.001 ~ 10 wt % の範囲である。

上記した点を除いては、第 3 の色素増感型太陽電池は、上記第 1 の色素増感型太陽電池について記載したのと同じ原料・材料等を用いて同じ方法により製造することができる。すなわち、第 1 の色素増感型太陽電池についての多孔性半導体、電極（透明導電膜）、光増感剤（色素）等に関する記載は、第 3 の色素増感

型太陽電池についても妥当するものである。

4. 実施例

以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(1) 第1の色素増感型太陽電池についての実施例

[実施例1-1]

以下の方法で高分子固体電解質を用いた色素増感型太陽電池を作製し、その変換効率を評価した。

色素増感型太陽電池の作製方法について、図2を用いて説明する。図2(a)～(c)は、作製手順を追った色素増感型太陽電池の模式断面図である。図2において、符号1は透明基板、符号2は透明導電膜、符号3は酸化チタン膜、符号4はセパレーター、符号5は白金膜、符号6は導電性基板、符号7はゲル電解質層をそれぞれ示す。

ガラスからなる透明基板1上に SnO_2 からなる透明導電膜2を真空蒸着により形成し、この透明導電膜2上に、以下の方法で酸化チタン膜3を形成した。

酸化チタン膜3を形成するための酸化チタン懸濁液としては、市販の酸化チタン懸濁液 (Solaronix 社製、商品名 Ti-Nanoxide D) を使用した。この酸化チタン懸濁液をドクターブレード法を用いて $10\mu\text{m}$ 程度の膜厚、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 程度の面積で、透明導電膜2側に塗布し、 80°C で30分間予備乾燥した後、 500°C で40分間空气中で焼成した。その結果、膜厚が $7\mu\text{m}$ の酸化チタン膜3が得られた。

次にルテニウム色素 (小島化学株式会社製、商品名: ルテニウム錯体) を無水エタノールに濃度 4×10^{-4} モル/リットルで溶解させ、吸着用色素溶液を調製した。この吸着用色素溶液と、上記により得られた酸化チタン膜3と透明導電膜2とを具備した透明基板1とを容器に入れ、1分間煮沸を行った後、10分間放置することにより、酸化チタン膜3に色素を吸着させた。その後、無水エタノー

ルで数回洗浄し、約 60℃で約 20 分間乾燥させた。

次にゲル中に保持させる電解液を調製した。すなわち、プロピレンカーボネート（以下 PC と記載する）を溶媒として、濃度 0.5 モル／リットルのヨウ化リチウムと濃度 0.05 モル／リットルのヨウ素を溶解させたものを電解液とした。

化合物 A として下記合成方法 1-1 により合成した化合物 13.20 g、化合物 B としてジエチルトルエンジアミン 1 g、上記電解液 127.8 g を用いて、モノマー溶液を調製した。

（合成方法 1-1）

反応容器中にポリテトラメチレングリコール（三菱化成工業株式会社製、商品名：PTMG 2000）100 重量部に対して、トリレンジイソシアネート 18 重量部と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 重量部を加え、80℃で反応を行い、分子量 2350 の化合物を得た。

上記により得られたモノマー溶液を、以下の手順で酸化チタン膜 3 に含浸させた。

（i）真空容器内にシャーレなどの容器を設置し、その中に透明導電膜 2 を具備した透明基板 1 上の酸化チタン膜 3 を入れ、ロータリーポンプで約 10 分間真空引きする。（ii）真空容器内を真空状態に保ちながらモノマー溶液をシャーレ内に注入し、約 10 分間浸漬させ、酸化チタン膜 3 中にモノマー溶液を十分にしみ込ませる。（iii）図 2（c）に示すようにポリイミド製のセパレーター 4、白金膜 5 を具備した導電性基板 6 を設置し、治具にて固定する。その後、約 90℃で 60 分間加熱することにより、熱重合させ、ゲル電解質層 7 を形成する。

上述した方法で形成したゲル電解質層 7 を含む色素増感型太陽電池は、液体からなる電解質を含有する太陽電池と同等の変換効率を有していることが確認された。具体的には、短絡電流が 13.9 [mA/cm²]、開放電圧が 0.71 [V]、フィルファクターが 0.67、変換効率が 6.6 [%]（測定条件：A

M-1.5 (100 mW/cm²) の性能を有する色素増感型太陽電池が得られた。

以下の実施例 1-2 ~ 1-16 では、化合物 A、化合物 B を変えてそれぞれゲル電解質層 7 を形成し、その他の工程および構成材料については、実施例 1-1 に準じて色素増感型太陽電池を作製した。これら各色素増感型太陽電池について変換効率を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、本発明者らによって合成された化合物については、その合成方法についても示す。

[実施例 1-2]

化合物 A としてトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名：コロネート L）1.3 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマミン T-5000）10 g、電解液 101.7 g を使用した。

[実施例 1-3]

化合物 A として下記合成方法 1-2 により合成した化合物 4.2 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマミン T-5000）2 g、電解液 200 g を使用した。

(合成方法 1-2)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 5,950 g とプロピレンオキサイド 3,970 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 10,000 のエチレンオキシド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 5.3 g と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で3時間反応を行い、分子量 10,520 の化合物を得た。

[実施例 1-4]

化合物 A としてトリレンジイソシアネート 0.87 g、化合物 B としてポリエ

ーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーミン T-5000）10 g、電解液 97.8 g を使用した。

[実施例 1-5]

化合物 A として下記合成方法 1-3 により合成した化合物 45.8 g、化合物 B としてジメチルチオトルエンジアミン 1 g、電解液 420 g を使用した。

(合成方法 1-3)

反応容器中に出発物質としてのジグリセリン 166 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 11,270 g とブチレンオキサイド 7,490 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 18,920 の四官能性エチレンオキサイド-ブチレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 3.7 g と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で反応を行い、分子量 19,620 の化合物を得た。

[実施例 1-6]

化合物 A としてイソホロンジイソシアネート 0.67 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーミン T-5000）10 g、電解液 60.5 g を使用した。

[実施例 1-7]

化合物 A として下記合成方法 1-4 により合成した化合物 41.5 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーミン D-2000）10 g、電解液 464 g、触媒としてのトリエチレンジアミン 0.005 g を使用した。

(合成方法 1-4)

反応容器中に出発物質としてのエチレングリコール 62 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、エチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,570 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理

を行って、分子量 7,960 の二官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にヘキサメチレンジイソシアネート 4.2 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g を加え、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて 80 °C で反応を行い、反応後メチルエチルケトンを除去して、分子量 8,300 の化合物を得た。

[実施例 1-8]

化合物 A として上記合成方法 1-2 により得られた化合物 9.5 g と、下記合成方法 1-5 により得られた化合物 2.5 g、化合物 B としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン D-230) 1 g、電解液 116.3 g を使用した。

(合成方法 1-5)

反応容器中でポリエステルポリオール (東邦理化学株式会社製、商品名：ファンツール PL-2010) 53.4 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80 °C で反応を行い、化合物を得た。

[実施例 1-9]

化合物 A として上記合成方法 1-2 により得られた化合物 3.2 g と、下記合成方法 1-6 により得られた化合物 1.7 g、化合物 B としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン D-400) 1 g、電解液 23.6 g、触媒としてのトリエチレンジアミン 0.01 g を使用した。

(合成方法 1-6)

反応容器中でポリカプロラクトンジオール (ダイセル化学工業株式会社製、商品名：ブラクセル L205AL) 50 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80 °C で反応を行い、化合物を得た。

[実施例 1-10]

化合物Aとして上記合成方法1-2により得られた化合物1.1gと、下記合成方法1-7により得られた化合物14g、化合物Bとしてエチレンジアミン1g、電解液145gを使用した。

(合成方法1-7)

反応容器中でポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセルCD205PL）50gとトリレンジイソシアネート34.8gとを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート0.05gを加え、70℃で反応を行い、化合物を得た。

[実施例1-11]

化合物Aとしてポリブタジエンプレポリマー（出光アトケム株式会社製、商品名：Poly bd HTP-9）15.8g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンT-3000）10g、電解液146gを使用した。

[実施例1-12]

化合物Aとして下記合成方法1-8により得られた化合物5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-2000）10g、電解液135gを使用した。

(合成方法1-8)

反応容器中でポリオレフィン系ポリオール（東亜合成株式会社製、商品名：カルボジオールD-1000）50gとトリレンジイソシアネート18gとをメチルエチルケトンに溶解し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.04gを加え、60℃で反応を行った後、メチルエチルケトンを除去し、化合物を得た。

[実施例1-13]

化合物Aとして上記合成方法1-2により得られた化合物91.2g、化合物Bとしてシリコーンアミン（チッソ株式会社製、商品名：FM-3311）8

g、ポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーミンD-400）2 g、電解液911 gを使用した。

〔実施例1-14〕

化合物Aとして下記合成方法1-9により得られた化合物2.5 g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーミンD-2000）1 g、電解液31.5 g、触媒としてのトリエチレンジアミン0.005 gを使用した。

（合成方法1-9）

ヘキサクロロシクロトリフオスファゼン3,480 gの開環重合によって得られるポリジクロロフオスファゼンと、分子量200のポリエチレングリコール120 gのナトリウム塩とメトキシポリエチレングリコール1080 gのナトリウム塩との縮合反応によって、分子量13,350のポリフオスファゼンポリオールを得た。得られた化合物100 gにトリレンジイソシアネート0.8 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン100 gを加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量13,450の化合物を得た。

〔実施例1-15〕

化合物Aとして下記合成方法1-10により得られた化合物96 g、化合物Bとしてジエチルトルエンジアミン1 g、電解液874 g、触媒としてのスタナスオレエート0.001 gを使用した。

（合成方法1-10）

反応容器中に出発物質としてのソルビトール182 g、触媒としての水酸化カリウム30 gを仕込み、エチレンオキサイド38,720 gとプロピレンオキサイド9,860 gをさらに仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量48,560の六官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100 gにトリレンジイソシアネー

ト 2. 1 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0. 1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 gを加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトンを除去して、分子量 49, 620の化合物を得た。

[実施例 1-16]

化合物 Aとして下記合成方法 1-11により得られた化合物 14. 2 g、化合物 Bとしてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーミン T-3000) 10 g、電解液 218 gを使用した。

(合成方法 1-11)

反応容器中でポリイソブレンポリオール (出光アトケム株式会社製、商品名：Poly ip) 250 gとトリレンジイソシアネート 35 gをメチルエチルケトン 500 gに溶解し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0. 05 gを加えて 60℃で反応を行った後、メチルエチルケトンを除去し、化合物を得た。

表 1

	変換効率 (%)
実施例1-1	6.6
実施例1-2	7.2
実施例1-3	8.3
実施例1-4	7.0
実施例1-5	7.1
実施例1-6	6.0
実施例1-7	7.8
実施例1-8	7.0
実施例1-9	5.6
実施例1-10	8.0
実施例1-11	6.2
実施例1-12	7.4
実施例1-13	7.7
実施例1-14	7.4
実施例1-15	7.1
実施例1-16	7.0

表 1 に示されたように、化合物 A 及び B を変えることにより、色素増感型太陽電池の変換効率に差が見られた。また、全体として分子鎖が長いほど高い変換効率を得られた。これは分子鎖が長いほど形成される高分子化合物のネットワークが大きくなり、酸化還元性電解液の保持力が強まり、そのため、変換効率が高くなったものと考えられる。

(2) 第 2 の色素増感型太陽電池についての実施例

[実施例 2-1]

化合物 A として下記合成方法 2-1 により合成した化合物 11.3 g、化合物

Cとしてポリエステルポリオール（東邦理化学株式会社製、商品名：ファントール PL-180）1 g、電解液110.7 g、触媒としてトリエチルアミン0.002 gを使用し、上記第1の色素増感型太陽電池についての実施例と同じ方法により、ゲル電解質層7を含有する色素増感型太陽電池を製作し、その変換効率を評価した。

（合成方法2-1）

反応容器中に出発物質としてのグリセリン92 g、触媒としての水酸化カリウム30 gを仕込み、さらにエチレンオキシド5,950 gとプロピレンオキシド3,970 gを仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量10,000の三官能性エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体を得た。得られた化合物100 gにトリレンジイソシアネート5.3 gと触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05 gを加え、80℃で3時間反応を行い、分子量10,520の化合物を得た。

本実施例の色素増感型太陽電池は、液体からなる電解質を使用した太陽電池と同等の変換効率を有していることが確認された。具体的には、短絡電流が14.7 [mA/cm²]、開放電圧が0.70 [V]、フィルファクターが0.68、変換効率が7.0 [%]（測定条件：AM-1.5（100 mW/cm²））の性能を有する色素増感型太陽電池が得られた。

以下の実施例2-2～2-11では、化合物A、化合物Cを変えてそれぞれゲル電解質層7を形成し、その他の工程および構成材料については、実施例2-1に準じて色素増感型太陽電池を作製した。これら各色素増感型太陽電池について変換効率を測定した。その結果を表2に示す。なお、本発明者らによって合成された化合物については、その合成方法についても示す。

〔実施例2-2〕

化合物Aとしてトリレンジイソシアネート0.35 g、化合物Cとして下記合成方法2-2により合成した化合物5 gと下記合成方法2-3により合成した化

合物 5 g、電解液 93.15 g、触媒としてスタナスオクトエート 0.01 g を使用した。

(合成方法 2-2)

反応容器中でグリセリン 92 g を出発物質として、プロピレンオキサイド 1910 g の付加反応を行い、分子量 2,000 の三官能プロピレンオキサイド重合体を得た。

(合成方法 2-3)

反応容器中でエチレングリコール 62 g を出発物質として、エチレンオキサイド 6,960 g とプロピレンオキサイド 2,990 g の付加反応を行い、分子量 10,000 の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。

[実施例 2-3]

化合物 A としてトリレンジイソシアネート 8 g、化合物 C として下記合成方法 2-4 により合成した化合物 9 g と下記合成方法 2-5 により合成した化合物 1 g、電解液 72 g、触媒としてのトリエチレンジアミン 0.01 g を使用した。

(合成方法 2-4)

反応容器中でエチレングリコール 62 重量部を出発物質として、エチレンオキサイド 138 重量部の付加反応を行い、分子量 200 のポリエチレングリコールを得た。

(合成方法 2-5)

反応容器中でビニルピロリドン 60 g および水 138 g を混合し、25℃で 1 wt % 硫酸銅 0.003 g、28 wt % アンモニア水 0.3 g 及び 30 wt % 過酸化水素水 1.4 g を添加して重合を行い、これを脱水して、K 値 30 のポリビニルピロリドンを得た。

[実施例 2-4]

化合物 A としてイソホロンジイソシアネート 0.03 g、化合物 C として下記

合成方法 2-6 により合成した化合物 10 g、電解液 90.3 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.01 g を使用した。

(合成方法 2-6)

ヘキサクロロシクロトリフオスファゼン 250 重量部の開環重合によって得られるポリジクロロフオスファゼンと、分子量 230 のポリエチレングリコール 860 重量部のナトリウム塩との縮合重合によって、分子量 95,000 のポリフオスファゼンポリオールを得た。

[実施例 2-5]

化合物 A としてトリレンジイソシアネート 2 g、化合物 C としてシリコーン (チッソ株式会社製、商品名: 変性シリコーンオイル FM-4411) 10 g、電解液 68 g、触媒としてトリエチレンジアミン 0.01 g を使用した。

[実施例 2-6]

化合物 A として下記合成方法 2-7 により合成した化合物 6 g、化合物 C としてポリエーテル変性ポリカーボネートジオール (ダイセル化学工業株式会社製、商品名: プラクセル CD-221) 5 g、電解液 99 g、触媒としてのトリエチレンジアミン 0.005 g を使用した。

(合成方法 2-7)

反応容器中にポリテトラメチレングリコール (三菱化成工業株式会社製、商品名: PTMG 2000) 100 重量部に対して、トリレンジイソシアネート 18 重量部と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 重量部を加え、80℃ で反応を行い、分子量 2,350 の化合物を得た。

[実施例 2-7]

化合物 A としてイソホロンジイソシアネート 0.6 g、化合物 C としてポリカプロラクトン (ダイセル化学工業株式会社製、商品名: プラクセル L230AL) 10 g、電解液 95.4 g、触媒としてのスタナスオレエート 0.01 g を使用した。

[実施例 2-8]

化合物 A として下記合成方法 2-8 により合成した化合物 36.8 g、化合物 C として上記合成方法 2-2 により合成した化合物 0.5 g、電解液 336 g、触媒としてのトリエチレンジアミン 0.005 g を使用した。

(合成方法 2-8)

反応容器中でエチレングリコール 62 重量部を出発物質としてエチレンオキサイド 78,000 重量部とプロピレンオキサイド 19,600 重量部の付加反応を行い、分子量 97,700 の二官能性エチレンオキサードープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 重量部にヘキサメチレンジイソシアネート 0.4 重量部、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 重量部、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 重量部を加えて、80℃で反応を行い、反応後メチルエチルケトン除去して分子量 98,000 の化合物を得た。

[実施例 2-9]

化合物 A として下記合成方法 2-9 により得られた化合物 13.6 g、化合物 C として分子量 200 のポリエチレングリコール 0.3 g と下記合成方法 2-10 により得られた化合物 0.7 g、電解液 131 g、触媒としてのトリエチレンジアミン 0.1 g を使用した。

(合成方法 2-9)

反応容器中に出発物質としてのエチレングリコール 62 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,570 g とを仕込み、130℃で 10 時間反応させた後、中和脱水処理を行って分子量 7,960 の二官能性エチレンオキサードープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にヘキサメチレンジイソシアネート 4.2 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて 80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量 8,300 の化合物を得た。

(合成方法 2-10)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 24 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,590 g とを仕込み、130℃で8時間反応させた後、中和脱水処理を行って分子量 8,000 の三官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g とクロロ酢酸メチルエステル 4.1 g とをアルカリ触媒下で 60℃で反応させ、アルコラート化したのち、硫酸処理を行い、分子量 8,140 のカルボキシル基変性ポリエーテル 90 g を得た。

[実施例 2-10]

化合物 A として下記合成方法 2-11 により得られた化合物 1.6 g、化合物 C として下記合成方法 2-12 により得られた化合物 10 g、電解液 104 g、触媒としてのスタナスオクトエート 0.01 g を使用した。

(合成方法 2-11)

反応容器中でポリエステルポリオール（東邦理化学株式会社製、商品名：ファンツール PL-2010）53.4 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加えて 80℃で反応を行い、化合物を得た。

(合成方法 2-12)

反応容器中に出発物質としてのジエチレングリコール 106 g、触媒としての水酸化カリウム 24 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 2,940 g とプロピレンオキサイド 1,980 g とを仕込み、130℃で8時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 4,980 の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g とクロロ酢酸メチルエステル 4.5 g とをアルカリ触媒下で 60℃で反応させ、アルコラート化したのち、硫酸処理を行い、分子量 5,000 のカルボキシル基変性ポリエーテル 90 g を得た。

[実施例 2-11]

化合物 A として上記合成方法 2-11 により得られた化合物 2 g、化合物 C としてカルボキシル基変性ポリシロキサン（信越化学工業株式会社製、商品名：X-22-162C）10 g、電解液 108 g、触媒としてのスタナスオクトエート 0.01 g を使用した。

表 2

	変換効率 (%)
実施例2-1	7.1
実施例2-2	7.0
実施例2-3	5.6
実施例2-4	8.0
実施例2-5	6.2
実施例2-6	7.4
実施例2-7	7.1
実施例2-8	8.3
実施例2-9	7.6
実施例2-10	7.3
実施例2-11	7.0

表 2 に示されたように、化合物 A 及び C を変えることにより、色素増感型太陽電池の変換効率に差が見られた。また、全体として分子鎖が長いほど高い変換効率を得られた。これは分子鎖が長いほど作製される高分子化合物のネットワークが大きくなり、酸化還元性電解液の保持力が強まり、そのため、変換効率が高くなったものと考えられる。

(3) 第 3 の色素増感型太陽電池についての実施例

[実施例 3-1]

以下の方法で高分子固体電解質を用いた色素増感型太陽電池を作製し、その変換効率を評価した。

色素増感型太陽電池の作製方法は、基本的には、上記第1及び第2の色素増感型太陽電池についての実施例として示したものと同様である。ただし、図2において、符号7は高分子固体電解質層を示す。この高分子固体電解質層7は以下の通り形成した。

化合物Aとしてトリレンジイソシアネートを0.26g、化合物Dとして下記合成方法3-1により得られた化合物を10g、及び希釈溶媒としてのアセトニトリルを10g混合し、さらに、濃度0.5モル/リットルのヨウ化リチウムと濃度0.05モル/リットルのヨウ素を溶解させ、アセトニトリルを減圧下で除去したのち、触媒としてのトリエチレンジアミン0.01gを加えて溶解し、高分子固体電解質前駆体を調製した。

(合成方法3-1)

反応容器中に出発物質としてのソルビトール182gと、エチレンオキサイド11,900g及びブチレンオキサイド7,780gを仕込み、触媒として水酸化カリウム30gを用い、130℃で10時間反応させたのち、中和脱水処理を行って、分子量19,840の四官能性エチレンオキサイド-ブチレンオキサイド共重合体20kgを得た。

上記高分子固体電解質前駆体を、以下の手順で酸化チタン膜3に含浸させ、高分子固体電解質層7を形成した。

(i) 真空容器内にシャーレなどの容器を設置し、その中に透明導電膜2を具備した透明基板1上の酸化チタン膜3を入れ、ロータリーポンプで約10分間真空引きする。(ii) 真空容器内を真空状態に保ちながら高分子固体電解質前駆体をシャーレ内に注入し、約10分間浸漬させ、酸化チタン3膜中に高分子固体電解質前駆体を十分にしみ込ませる。(iii) 図2(c)に示すようにポリイミド製のセパレーター4、白金膜5を具備した導電性基板6を設置し、治具にて固定す

る。その後、約 90℃で 60 分間加熱することにより、熱架橋させ、高分子固体電解質層 7 を形成する。

上述した方法で形成した高分子固体電解質層 7 を含む色素増感型太陽電池に、ソーラーシミュレータで 100 mW/cm²の強度の光を照射したところ、変換効率は 2.4%であり、太陽電池として有用であることが確認された。

以下の実施例 3-2～3-12 では、化合物 A、化合物 D を変えてそれぞれ高分子固体電解質層 7 を形成し、その他の工程および構成材料については、実施例 3-1 に準じて色素増感型太陽電池を作製した。これら各色素増感型太陽電池について変換効率を測定し、その結果を表 3 に示す。なお、本発明者らによって合成された化合物については、その合成方法についても示す。

[実施例 3-2]

化合物 A として下記合成方法 2 で得られた化合物 11.8 g、化合物 D としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン D-2000) 10 g を使用した。

(合成方法 3-2)

反応容器中にポリテトラメチレングリコール (三菱化成工業株式会社製、商品名：PTMG 2000) 100 g とトリレンジイソシアネート 18 g を仕込み、触媒としてジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で 3 時間反応を行い、分子量 2,350 の化合物を得た。

[実施例 3-3]

化合物 A として日本ポリウレタン工業株式会社製コロネート L より希釈溶媒を除去して得られたトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート 1.26 g、化合物 D としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン T-5000) 10 g を使用した。

[実施例 3-4]

化合物 A として下記合成方法 3-3 より得られた化合物 21 g、化合物 D とし

てポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーミン T-5000）10 g を使用した。

（合成方法 3-3）

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 5,950 g とプロピレンオキサイド 3,970 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 10,000 の三官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 5.3 g と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で3時間反応を行い、分子量 10,520 の化合物を得た。

〔実施例 3-5〕

化合物 A として下記合成方法 3-4 により合成した化合物 35.6 g、化合物 D としてポリエステルポリオール（東邦理化学株式会社製、商品名：ファントール PL180）0.5 g とジエチルトルエンジアミン 0.5 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.001 g を使用した。

（合成方法 3-4）

反応容器中に出発物質としてジグリセリン 166 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 11,270 g 及びブチレンオキサイド 7,490 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 18,920 の四官能性エチレンオキサイド-ブチレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 3.7 g と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で反応を行い、分子量 19,620 の化合物を得た。

〔実施例 3-6〕

化合物 A としてイソホロンジイソシアネート 0.34 g、化合物 D として下記合成方法 3-5 により得られた化合物 10 g、触媒としての N,N,N',N'-テトラメ

チルプロピレンジアミン 0.01 g を使用した。

(合成方法 3-5)

反応容器中に出発物質としてのペンタエリスリトール 136 g、エチレンオキサイド 9,510 g 及びプロピレンオキサイド 2,350 g を仕込み、触媒として水酸化カリウム 30 g を用い、130℃で8時間反応させたのち、中和脱水処理を行って、四官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体 12 kg を得た。分子量は 11,960 であった。

[実施例 3-7]

化合物 A として下記合成方法 3-6 により得られた化合物 13.6 g、化合物 D として分子量 200 のポリエチレングリコール 0.3 g と下記合成方法 3-7 により得られた化合物 0.7 g、触媒としてトリエチレンジアミン 0.005 g を使用した。

(合成方法 3-6)

反応容器中に出発物質としてのエチレングリコール 62 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、エチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,570 g をさらに仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 7,960 の二官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 10.0 g にヘキサメチレンジイソシアネート 4.2 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて、80℃で反応を行い、反応後メチルエチルケトンを除去して、分子量 8,300 の化合物を得た。

(合成方法 3-7)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 24 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,590 g を仕込み、130℃で8時間反応させたのち、中和脱水処理を行って分子量 8,000 の三官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド

共重合体を得た。得られた化合物 100 g とクロロ酢酸メチルエステル 4.1 g をアルカリ触媒下で 60 °C で反応させ、アルコラート化したのち硫酸処理を行い、分子量 8,140 のカルボキシル基変性ポリエーテル 90 g を得た。

[実施例 3-8]

化合物 A として下記合成方法 3-8 により得られた化合物 1.6 g、化合物 D として合成方法 3-9 により得られた化合物 10 g、触媒としてのスタナスオクトエート 0.01 g を使用した。

(合成方法 3-8)

反応容器中でポリエステルポリオール（東邦理化学株式会社製、商品名：ファンツール PL-2010）53.4 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80 °C で反応を行い、化合物を得た。

(合成方法 3-9)

反応容器中に出発物質としてのジエチレングリコール 106 g、触媒としての水酸化カリウム 24 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 2,940 g とプロピレンオキサイド 1,980 g を仕込み、130 °C で 8 時間反応させたのち、中和脱水処理を行って、分子量 4,980 の二官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g とクロロ酢酸メチルエステル 4.5 g をアルカリ触媒下で 60 °C で反応させ、アルコラート化したのち硫酸処理を行い、分子量 5,000 のカルボキシル基変性ポリエーテル 90 g を得た。

[実施例 3-9]

化合物 A として下記合成方法 3-10 により得られた化合物 2.5 g と上記合成方法 3-3 により得られた化合物 3.2 g、化合物 D として下記合成方法 3-11 により得られた化合物 10 g、さらに触媒としてトリブチルアミン 0.01 g を使用した。

(合成方法 3-10)

反応容器中でポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：ブラクセル L 205 AL）50 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

(合成方法 3-11)

反応容器中に出発物質としてのジエチレングリコール 106 g、触媒としての水酸化カリウム 9 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 2,904 g を仕込み、130℃で5時間反応させたのち、中和脱水処理を行って二官能性エチレンオキサイド単独重合体 2,900 g を得た。分子量は 3,010 であった。

[実施例 3-10]

化合物 A として上記合成方法 3-3 により得られた化合物 25.3 g、化合物 D としてポリカプロラクトントリオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：ブラクセル L 330 AL）3 g と下記合成方法 3-12 により得られた化合物 7 g、触媒としてトリエチレンジアミン 0.02 g を使用した。

(合成方法 3-12)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 10 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 1,590 g とプロピレンオキサイド 3,310 g を仕込み、130℃で5時間反応させたのち、中和脱水処理を行って、分子量 4,980 の三官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体 4,930 g を得た。

[実施例 3-11]

化合物 A として下記合成方法 3-13 により得られた化合物 2.9 g、化合物 D として下記合成方法 3-14 より得られた化合物 5 g とポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：ブラクセル CD 220 PL）5 g、さらに触媒としてトリエチルアミン 0.01 g を使用した。

(合成方法 3-13)

反応容器中にポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセルCD205PL）50gとトリレンジイソシアネート34.8gを混合し、さらに触媒としてジブチルチンジラウレート0.05gを加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

(合成方法 3-14)

反応容器中に出発物質としてのトリメチロールプロパン106g、エチレンオキサイド3,980g及びプロピレンオキサイド3,850gを仕込み、触媒として水酸化カリウム24gを用い、130℃で8時間反応させたのち、中和脱水処理を行って三官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体7,950gを得た。分子量は7,890であった。

[実施例 3-12]

化合物Aとして上記合成方法3-6により得られた化合物16.7gと化合物Dとして下記合成方法3-15により得られた化合物10g、触媒としてジブチルチンジラウレート0.01gを使用した。

(合成方法 3-15)

反応容器中に出発物質としてのエチレンジアミン56gと、エチレンオキサイド6,890g及びプロピレンオキサイド3,020gを仕込み、触媒として水酸化カリウム30gを用い、130℃で8時間反応させたのち、中和脱水処理を行って分子量9,940の四官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体9,730gを得た。

表 3

	変換効率 (%)
実施例3-1	2.4
実施例3-2	1.6
実施例3-3	1.5
実施例3-4	3.3
実施例3-5	3.2
実施例3-6	2.1
実施例3-7	2.9
実施例3-8	2.2
実施例3-9	1.3
実施例3-10	3.1
実施例3-11	1.8
実施例3-12	3.7

産業上の利用可能性

第1及び第2の色素増感型太陽電池は、酸化還元性電解液が高分子化合物の三次元ネットワークに安定かつ多量に保持されているため、高分子フリーの酸化還元性電解液と同等レベルのイオン伝導率を有する高分子電解質を用いてなるものであり、従来よりも作業工程を簡略化して製造することができ、また、電解質組成の制御も容易である。

また、第3の色素増感型太陽電池も、同様に、作業工程が従来より簡略化され、電解質組成の制御がより容易となるという長所を有し、さらに高分子固体電解質を用いるため、機械的強度が強く、しかも電解液を使用しないため、液漏れが起こらず、長期安定性及び信頼性が高いという特長も有する。

請求の範囲

1. 透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、

前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質である

ことを特徴とする、色素増感型太陽電池。

2. 前記化合物A及び化合物Bのうちの少なくとも一種類が、分子量500～50,000の高分子構造を有する化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の色素増感型太陽電池。

3. 前記高分子構造の一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項2に記載の色素増感型太陽電池。

4. 透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜に相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、

前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物Cとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質であり、

前記化合物 A 及び化合物 C のうちの少なくとも一種類が、分子量 500 ～ 100,000 の高分子構造を有する化合物であって、高分子構造の一部又は全体がポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上である

ことを特徴とする色素増感型太陽電池。

5. 前記溶媒が、カーボネート系、エーテル系、ラクトン系、ニトリル系、及びアルコール系からなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

6. 前記酸化還元体がヨウ素とヨウ素化合物からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

7. 透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、

前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物 A と、少なくとも一種類のイソシアネート基と反応性のある化合物 D とを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体を含有した高分子固体電解質である

ことを特徴とする色素増感型太陽電池。

8. 前記化合物 D が活性水素基を有することを特徴とする、請求項 7 に記載の色素増感型太陽電池。

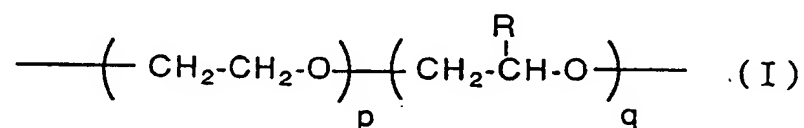
9. 前記化合物 D の活性水素基が、カルボキシル基、アミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項 8 に記載の色素増感型太陽電池。

10. 前記化合物 A 及び化合物 D のうちの少なくとも一種類が分子量 500 ～ 200,000 の高分子構造を有する化合物であることを特徴とする、請求項 7 ～ 9

のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

1 1. 前記高分子構造の一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、及びポリカプロラクトンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項 1 0 に記載の色素増感型太陽電池。

1 2. 前記ポリエーテルが下記一般式 (I) で示される構造を有することを特徴とする、請求項 1 1 に記載の色素増感型太陽電池。



但し、R は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示し、p および q は 0 以上の整数であって同時に 0 であることはないものとする。

1 3. 前記酸化還元体がヨウ素とヨウ素化合物からなることを特徴とする、請求項 7 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

☒ 1

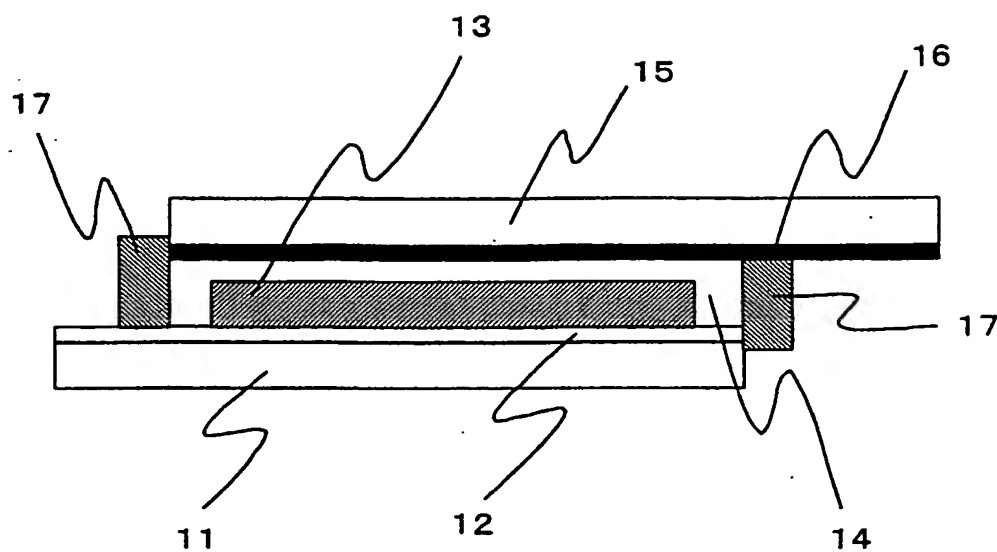
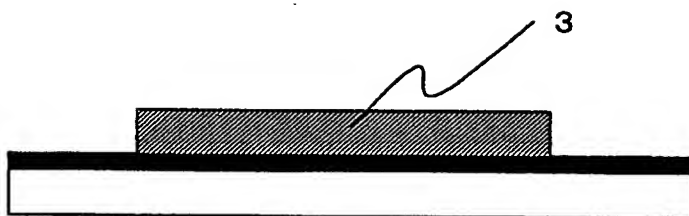


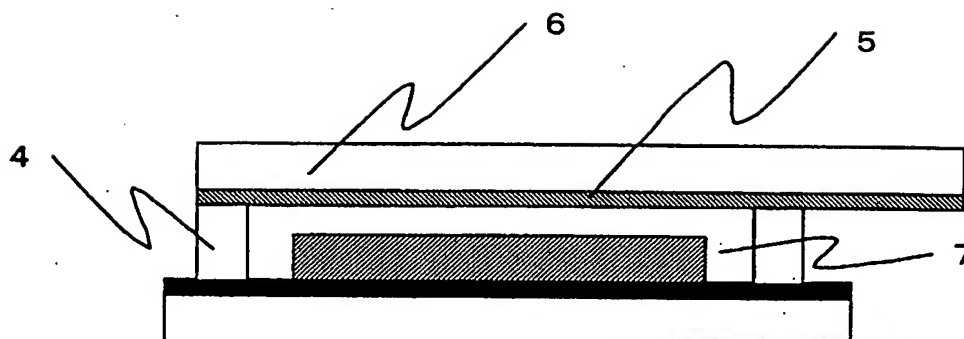
図 2



(a)



(b)



(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-306605 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 02 November, 2000 (02.11.00), Claims 1 to 12; Par. Nos. [0001], [0027] to [0101] (Family: none)	1-13
Y	JP 2000-323190 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0011] to [0062] (Family: none)	1-13
A	JP 2000-243134 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0004] to [0020] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2002 (27.05.02)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2002 (11.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02727

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-236165 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 13 September, 1996 (13.09.96), Claims 1 to 7 (Family: none)	1-13
A	JP 2001-43732 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0011] to [0043] (Family: none)	1
A	JP 2001-43731 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0011] to [0039] (Family: none)	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. H01M 14/00, H01L 31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. H01M 14/00, H01L 31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-306605 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000. 11. 02 請求項1-12、段落0001, 0027-0101など (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2000-323190 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 11. 24 請求項1-8、段落0011-0062など (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 02

国際調査報告の発送日

11.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-243134 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 09. 08 請求項1-6、段落0004-000020など (ファミリーなし)	1-13
A	JP 8-236165 A (石原産業株式会社) 1996. 09. 13 請求項1-7など (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-43732 A (日立化成工業株式会社) 2001. 02. 16 請求項1-5、段落0011-0043など (ファミリーなし)	1
A	JP 2001-43731 A (日立化成工業株式会社) 2001. 02. 16 請求項1-7、段落0011-0039など (ファミリーなし)	1